Münster 1935_No 22 Phil Dr

Chemie

Gleichgewichtsuntersuchungen an Thiobismutiten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster i. Westf.

Vorgelegt von

Irmgard Hofmann

aus Maiziéres (Lothringen)

Buchdruckerei Unitas, Duisburg, Hindenburgstraße 126
1935

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.
Dekan: Prof. Dr. A. Baumstark.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 7. 1934.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555426_0136

Die Untersuchungen von R. Schenck und seinen Mitarbeitern [1]) über die Beeinflussung der Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte von Oxyden durch Zusätze von Fremdoxyden haben gezeigt, daß eine Verschiebung der Gleichgewichtslage stets dann eintritt, wenn das Oxyd mit dem zugesetzten Fremdoxyd in Form von Verbindungs- und Mischkristallbildung reagiert. Analoge Vorgänge wurden von R. Schenck und H. Pardun [2]) auch bei den Sulfiden beobachtet. Die Versuche über die Phosphorensysteme Bariumsulfid-Wismutsulfid, Strontiumsulfid-Wismutsulfid und Kalziumsulfid-Wismutsulfid ergaben, daß die Affinität der Wismutsulfidspaltung $Bi_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Bi + 3H_2S$ durch die Anwesenheit von Erdalkalisulfiden verschoben wird. Beim fraktionierten Abbau des Wismutsulfids mit Wasserstoff ist bei Gegenwart von Erdalkalisulfiden die Gleichgewichtslage der Wasserstoff-Schwefelwasserstoff-Atmosphäre in Richtung kleinerer Schwefelwasserstoffgehalte verlegt; Wismutsulfid ist also im Gemisch mit Erdalkalisulfiden schwieriger zu entschwefeln. Dabei übt das Bariumsulfid eine stärkere Wirkung im Sinne einer Verlegung der Gleichgewichtslage aus als das Strontiumsulfid, während eine Einwirkung des Kalziumsulfids innerhalb der Grenzen der Genauigkeit, die bei unserer Messmethode möglich ist, nicht festzustellen war. Wie die Auswertung der Abbaudiagramme ergab, beruhen diese Erscheinungen darauf, daß die Erdalkalisulfide mit Wismutsulfid komplexe Verbindungen bilden, die sich durch folgende Reaktionsgleichungen angeben lassen:

$$Bi_2S_3 + BaS = Ba(Bi_2S_4)$$
$$Bi_2S_3 + SrS = Sr(Bi_2S_4)$$

Im Anion $(Bi_2S_4)''$ der Komplexe $Ba(Bi_2S_4)$ und $Sr(Bi_2S_4)$ ist der Schwefel fester gebunden als im reinen Wismutsulfid, und zwar ist die Schwefeltension des Komplexes abhängig von der Natur des Kations. Diese Versuchsergebnisse führten zu der Vermutung, daß auch Schwermetallsulfide einen Einfluß auf die Affinität des Wismuts zum Schwefel auszuüben vermöchten. Ähnliche Einwirkungen wie die der Erdalkalisulfide in Form von Verbindungsbildungen waren

zu erwarten, weil eine ganze Reihe von Schwermetallsulfiden in Verbindung mit Wismutsulfid in der Natur als Mineralien vorkommt. Da die Bestandteile Schwermetallsulfid und Wismutsulfid in den verschiedensten Verhältnissen zueinander auftreten, existiert eine große Mannigfaltigkeit in diesen Verbindungen. Nach Klockmann [3]) und Naumann-Zirkel [4]) bildet Cuprosulfid mit Wismutsulfid die komplexen Verbindungen $CuBiS_2$ (Emplektit), $Cu_6Bi_4S_9$ (Klaprothit), Cu_3BiS_3 (Wittichenit) und $Cu_6Bi_8S_{15}$ (Cuprobismutit). Von Bleibismutiten [5]) sind bekannt: $Pb_2Bi_6S_{11}$ (Chiviatit), $Pb_4Bi_{10}S_{19}$ (Rezbanyit), $Pb_2Bi_2S_5$ (Cosalit), $Pb_3Bi_2S_6$ (Lillianit), $Pb_6Bi_2S_9$ (Beegerit) und $PbBi_2S_4$ (Galenobismutit). Auch Zinksulfid und Eisensulfid sollen mit Wismutsulfid zusammen in Form komplexer Verbindungen als Mineralien vorkommen. Jedoch ist ihre genaue Zusammensetzung nicht angegeben.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die Beobachtung des Einflusses, den die Sulfide Eisensulfid, Zinksulfid, Mangansulfid, Bleisulfid und Cuprosulfid in Mischungen mit Wismutsulfid auf das Wasserstoff-Schwefelwasserstoff-Gleichgewicht des Wismutsulfids beim Abbau mit Wasserstoff ausüben.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur, in der die Versuche ausgeführt wurden, entsprach der im hiesigen Laboratorium üblichen und bewährten Anordnung. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in der Abhandlung von R. Schenck und Th. Dingmann [6]).

Die einzelnen Teile, aus denen sich die Apparatur zusammensetzt, sind: Mehrere Dreiliterkolben, in denen die Gase aufbewahrt werden, ein mit einem geeichten Volumengefäß verbundenes Manometer, welches zur genauen Ausmessung der in die Reaktionsrohre eingelassenen Gasmengen dient, eine Töplerpumpe zur Gasentnahme und eine Quecksilberdiffusionspumpe zum Evakuieren der Apparatur. Sämtliche Teile sind durch ein gemeinsames Röhrensystem miteinander verbunden und können durch dicht schließende Vakuumhähne gegeneinander abgeschlossen werden Die Schiffchen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd mit den zu untersuchenden Substanzen befinden sich in Reaktionsrohren, die in elektrischen Öfen erhitzt werden. Da das Wismutsulfid bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 510° abgebaut wurde, konnten Rohre aus schwer schmelzbarem Glase verwendet werden. Zu Beginn

eines Versuches wird das Rohr auf einen passenden Glasschliff geschoben, und der Schliff mit Picëin abgedichtet. An jeden Glasschliff schließt sich ein Vakuumhahn an, wodurch der Reaktionsraum vollkommen dicht gegen die Außenluft und gegen das Röhrensystem abgeschlossen werden kann. Bei den ersten Versuchen benutzte ich die im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Ubbelohdeöfen. Später wurden diese ersetzt durch Aluminiumblocköfen. Ein solcher Ofen besteht aus einem massiven Aluminiumblock von 20 cm Länge, 15 cm Breite und 5 cm Höhe. Er hat vier nebeneinander liegende Bohrungen für die Reaktionsrohre und eine engere für das Thermoelement. Auf dem Block befindet sich eine Wickelung von Chronindraht, deren Zwischenräume mit einer Isoliermasse ausgefüllt sind. Zur Wärmeisolierung ist der Block in Diatomitsteine eingepackt. Diese Aluminiumblocköfen haben den Vorteil, daß die Temperatur auf der ganzen Länge des Ofens konstant ist. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie wegen des geringen Raumes, den sie beanspruchen, sehr bequem aufzustellen und zu handhaben sind. Außerdem kann man mit einem Ofen vier Versuche nebeneinander durchführen, da jeder Ofen vier Rohre enthält statt zwei wie der Ubbelohdeofen. Zur Temperaturmessung benutzte ich ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium und ein Millivoltmeter von Siemens und Halske mit geeichter Temperaturskala. Das Thermoelement ist so in den Ofen eingeführt, daß die Lötstelle gerade über der Substanz liegt. Die beiden anderen Lötstellen liegen in einem Thermostaten. Die Öfen wurden geheizt mit einer Accumulatorenbatterie, durch die es ermöglicht war, die Temperatur bis auf Schwankungen von 1 — 2° konstant zu halten.

Analysenapparatur.

Die Analyse der H_2-H_2S-Gemische wurde in einer Apparatur ausgeführt, wie sie von R. Schenck uud Th. Dingmann [7]) beschrieben ist. Das Abmessen der Gase erfolgt durch Einstellen auf ein bestimmtes Volumen bei konstanter Temperatur und Messung der zugehörigen Drucke. In der dort beschriebenen Apparatur erfolgt die genaue Abmessung des Volumens durch die Einstellung der Quecksilberkuppe auf eine eingeschmolzene Platinspitze, wobei der Kontakt durch ein Galvanometer angezeigt wird. Statt der Platinspitze verwendete ich eingeschmolzene gefärbte Glasspitzen. Hier erfolgte die genaue Einstellung des Gasvolumens bei Berührung der Glasspitzen mit ihrem Spiegelbild in der Quecksilberkuppe.

Ausführung der Gasanalyse.

Vor der Analyse wird zunächst eine beliebige Menge eines Fremdgases in eine Bürette gebracht, auf eine bestimmte Marke eingestellt und sein Druck p_1 abgelesen. Dann wird das zu analysierende Gas hinzugefügt und mit dem Fremdgas zusammen auf dieselbe Marke eingestellt, wobei sich ein Druck p_2 ergibt. Danach wird das Gasgemisch in eine Absorptionspipette überführt. Nach Absorption des H_2S wird das Restgas in die Bürette zurückgezogen, dort wieder auf dieselbe Marke eingestellt und sein Druck p_3 abgelesen. Die Druckabnahme gegenüber dem Druck p_2 entspricht der Menge des absorbierten H_2S. Der Prozentgehalt an H_2S läßt sich errechnen aus dem Quotienten $\frac{p_2 - p_3}{p_2 - p_1} \cdot 100$. Als Absorptionsmittel für den Schwefelwasserstoff wurde eine gesättigte Kaliumhydroxydlösung verwendet, die noch festes KOH enthielt. Es wurde darauf geachtet, daß in der Lösung stets festes KOH vorhanden war, damit die Wasserdampftension der Lösung möglichst niedrig gehalten wurde. Bei einer größeren Wasserdampftension der KOH-Lösung würde das Quecksilber der Apparatur feucht werden. Da aber durch feuchtes Quecksilber schon H_2S aus dem zu analysierenden Gasgemisch absorbiert würde, bevor das Gas in die Absorptionspipette gelangt, würde in diesem Fall die Analyse fehlerhaft. Nach Landolt-Börnstein [8]) beträgt die Wasserdampftension über einer mit festem KOH in Berührung stehenden Lösung bei 25° 0,002 mm, bei 50° 0,007 mm und kann also vernachlässigt werden.

Darstellung von Wasserstoff.

Der für den Abbau von Wismutsulfid verwendete Wasserstoff wurde dargestellt durch elektrolytische Zersetzung von 30%iger kohlensäurefreier Natronlauge. Das entwickelte Gas wurde durch Überleiten über eine glühende Kupferspirale von etwa mitgerissenem Sauerstoff und dann durch Waschen mit konzentrierter Kalilauge von Kohlendioxyd befreit. Nach Trocknung über Ätzkali und Phosphorpentoxyd wurde es in einen 3-Liter-Kolben übergeleitet und dort aufbewahrt. An dem Glasballon war ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd angeschmolzen, damit das Gas trocken blieb.

Darstellung der Bodenkörper.

Für die Darstellung der Bodenkörper wurden nur „pro analysi" Präparate von Merck verwendet.

1) Wismutsulfid.

Wismutsulfid wurde nach den Angaben von K. Jellinek und J. Zakowski [9]) dargestellt. Wismutkarbonat wurde in Salzsäure gelöst und aus der Lösung mit H_2S das Wismut als Sulfid gefällt. Über das getrocknete Sulfid wurde im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 500° mehrere Stunden lang trockener Schwefelwasserstoff geleitet. Um die letzten etwa beigemischten Spuren von elementarem Schwefel zu vertreiben, wurde dann das Wismutsulfid im Hochvakuum längere Zeit bei 400° erhitzt. Das Fehlen eines Anfluges von Schwefel im vorderen kalten Teile des Rohres bewies, daß das Wismutsulfid frei von Schwefel war. Die Bestimmungen des Wismuts nach der Methode von R. Strebinger und W. Zins [10]) ergaben 80,67% Bi und 80,60% Bi (theoretisch: 81,29%).

2) Eisensulfid.

Bei der Darstellung von Eisensulfid wurde von Fe_2O_3 ausgegangen. Dieses wurde im Wasserstoffstrom reduziert, und das Eisen im Schwefelkohlenstoffstrom bei 1100° in Eisensulfid übergeführt. Die Analyse des FeS ergab einen Eisengehalt von 62,59% und 62,57% (theoretisch: 63,52%).

3. Zinksulfid.

Das Zink wurde aus einer Zinkazetatlösung mit H_2S-Wasser als Sulfid gefällt und das getrocknete Sulfid im H_2S-Strom mehrere Stunden lang bei 500° erhitzt. Die Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat ergab einen Prozentgehalt von 66,42% und 66,59% (theoretisch: 67,09%).

4) Mangansulfid.

Mangankarbonat wurde im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 1200° durch einen Schwefelkohlenstoff-Kohlendioxydstrom in Mangansulfid übergeführt und das Mangansulfid dann im Hochvakuum auf 660° erhitzt Es spalteten sich Spuren von Schwefel ab, mit denen das Mangansulfid verunreinigt war. Das Mangan wurde als Manganpyrophosphat bestimmt. Die Analyse ergab einen Mangangehalt 63,76% und 63,81% (theoretisch 63,15%).

5) Bleisulfid.

Natürliches Bleisulfid wurde im elektrischen Ofen bei 1000° sublimiert. Das sublimierte Bleisulfid wurde dann nochmals im Hochvakuum auf 660° erhitzt um Spuren von Schwefel, die noch im PbS enthalten sein könnten, zu vertreiben.

6) Kupfersulfid.

Eine wässerige Lösung von $CuSO_4$ wurde mit H_2S-Wasser versetzt, das Sulfid getrocknet und im H_2-H_2S-Strom bei 600° erhitzt. Das so hergestellte Sulfid enthielt mehr Schwefel, als dem reinen Cu_2S entspricht. Nach den Angaben von E. Posnjak, E. T. Allen und H. E. Mervin[11]) ist dies darauf zurückzuführen, daß Cu_2S mit CuS feste Lösungen bildet. Man erhält aus dieser Lösung reines Cu_2S, wenn man sie mehrere Stunden lang im Hochvakuum bei 1100° erhitzt. Nach der elektrolytischen Kupferbestimmung des so hergestellten Cu_2S hat dieses einen Kupfergehalt von 79,68% und 79,71% (theoretisch: 79,86%).

Versuche.

Wismutsulfid wurde in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen mit dem Metallsulfid abgebaut, und zwar wurden die Mischungsverhältnisse so gewählt, daß einmal das Metallsulfid und einmal das Wismutsulfid im Überschuß war.

Die Mischungen wurden dadurch hergestellt, daß genau abgewogene Mengen Wismutsulfid und Metallsulfid etwa eine Stunde lang im Achatmörser innig miteinander verrieben wurden. Von diesem Gemisch wurde eine bestimmte Menge in ein Schiffchen eingewogen, das Reaktionsrohr mit dem Schiffchen in den Ofen eingeführt, das Rohr auf den passenden Glasschliff geschoben und der Schliff mit Picëin abgedichtet. Nach vorsichtigem Evakuieren wurde das Rohr zur Prüfung auf Dichtigkeit einige Stunden lang im Hochvakuum stehen gelassen und dann der Ofen angeheizt.

Das Anheizen erfolgte unter ständigem Evakuieren des Rohres, weil bei höheren Temperaturen die Wandungen des Rohres Gas abgeben, das unter Umständen mit dem Bodenkörper reagieren kann. Bei etwa 450° wurde eine abgemessene Menge Wasserstoff in das Rohr eingelassen und danach die Temperatur des Ofens auf 510° gesteigert. Bei dieser Temperatur wurde das Wismutsulfid in seinen Mischungen schrittweise mit Wasserstoff abgebaut. Nach Einstellen des Gleichgewichts wurde durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes Gas aus dem Reaktionsrohr in das evakuierte und mit der Töplerpumpe verbundene Röhrensystem gelassen und das Gasgemisch auf seinen Prozentgehalt an H_2S analysiert. Nach der Gasentnahme wurde das Restgas des Rohres abgepumpt und dem Rohre sogleich neuer Wasserstoff zugeführt.

Die genauen Angaben der Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Versuche sind in Tabellen wiedergegeben. Zur besseren Übersicht sind die Messungen auch graphisch dargestellt, die Ordinate enthält die Analysenwerte des H_2S-Gehaltes in Volumenprozenten und die Abszisse den Schwefelgehalt des Bodenkörpers, bezogen auf Wismut, in Gewichtsprozenten. Zum Vergleich ist immer die von H. Pardun [12]) aufgenommene Abbaukurve des reinen Bi_2S_3 gestrichelt miteingezeichnet.

ZnS und Bi_2S_3.

Es wurden die Mischungen 3,31 Bi_2S_3 + 1 ZnS und 1 Bi_2S_3 + 17,68 ZnS untersucht. Die Ergebnisse des Versuches sind in Tabelle 1a und 1b zusammengestellt.

Tabelle Ia.

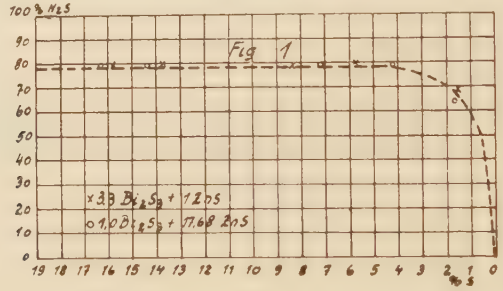
3,31 Bi_2S_3 + 1 ZnS. Einwage: 1,0072 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungs dauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	30,51	94	79,18	15,81
2	20,43	46	79,64	13,76
3	49.96	94	78,94	8,31
4	20,77	95	79,61	5,8
5	36,83	55	69,92	1,66

Tabelle 1b.

1 Bi_2S_3 + 17,68 ZnS. Einwage: 0,9648 g Bi_2S_3. Temperatur 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungs-dauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	23,97	93	78,46	16,36
2	19,7	46	79,68	14,43
3	62,28	93	78,9	7,19
4	23,56	94	78,26	4,22
5	23,04	89	64,66	1,66



Wie aus der graphischen Darstellung, Figur 1, ersichtlich ist, zeigen die Abbaudiagramme der Mischungen 3,31 Bi_2S_3 + 1 ZnS und 1 Bi_2S_3 + 17,68 ZnS keine Abweichungen voneinander und lassen sich mit der Abbaukurve des reinen Bi_2S_3 zur Deckung bringen. ZnS und Bi_2S_3 üben also keinerlei Wirkung aufeinander aus. Der etwas höhere H_2S-Gehalt der Gleichgewichtsatmosphäre gegenüber der des reinen Bi_2S_3 hat seinen Grund in der weniger guten Temperaturkonstanz der Ubbelohdeöfen, in denen diese Abbauversuche und die mit FeS, zum Teil auch die mit MnS und PbS durchgeführt wurden.

FeS und Bi_2S_3.

In Tabelle 2a und 2b sind die Ergebnisse des Versuches enthalten, Figur 2 zeigt das Abbaudiagramm. Die Mischungsverhältnisse waren hier: 3,14 Bi_2S_3 + 1 FeS und 1 Bi_2S_3 + 18,56 FeS.

Tabelle 2a.

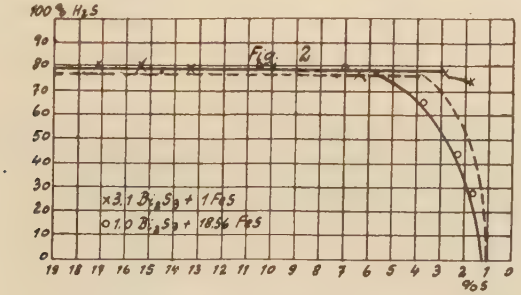
3,14 Bi_2S_3 + 1 FeS. Einwage: 2,1182 g Bi_2S_3. Temperatur 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	34,9	120	80,35	17,14
2	37,2	66	79,86	15,41
3	45,51	91	78,81	13,24
4	63,27	171	79,5	9,93
5	62,68	95	77,57	6,54
6	62,6	97	77,58	2,88
7	19,14	67	73,44	1,76

Tabelle 2b.

1 Bi_2S_3 + 18,56 FeS. Einwage: 0,8174 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	66,44	120	78,00	10,5
2	24,3	45	79,00	7,01
3	25,45	90	65,05	3,81
4	16,34	267	43,66	2,37
5	8,01	90	28,64	1,89
6	4,51	141	26,63	1,64



Auch hier ist eine Einwirkung im Sinne einer Verbindungsbildung nicht festzustellen. Es fällt jedoch auf, daß die Abbaukurve des Bi_2S_3 im Gemisch 1 Bi_2S_3 + 18,56 FeS schon vor der des reinen

Bi_2S_3, nämlich bei 5,5 % Schwefel abfällt. Dieser vorzeitige Abfall scheint darauf zu beruhen, daß FeS etwas Bi_2S_3 löst, denn wie aus dem Abbaudiagramm des reinen Bi_2S_3 hervorgeht, ist das flüssige metallische Wismut bei 3,3% Schwefel an Bi_2S_3 gesättigt.

MnS und Bi_2S_3.

Die Mengenverhältnisse der Mischungen waren hier: 1 Bi_2S_3 + 15,89 MnS, 1 Bi_2S_3 + 8,03 MnS, 2,02 Bi_2S_3 + 1 MnS, 2,15 Bi_2S_3 + 1 MnS. In den Tabellen 3a, 3b, 3c, 3d sind die Werte zusammengestellt, Figur 3 zeigt die graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 3a und 3b.

Tabelle 3a.

2,15 Bi_2S_3 + 1 MnS. Einwage: 0,8328 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	5,03	123	78,38	18,2
2	6,75	115	78,32	17,29
3	5,6	96	78.32	16,76
4	10,76	69	77,54	15,51
5	11,59	99	77,44	14,14
6	12,55	66	76,42	12,64
7	8,09	90	77,14	11,61
8	7,17	75	74,44	10,71
9	14,25	72	73,86	8,9
10	18,95	71	72,59	6,44
11	7,32	69	74,26	5,41
12	8,66	122	74,31	4,19
13	6,33	69	74,58	3,25
14	9,25	72	64,47	2,09
15	10,52	69	44,18	1,13
16	5,72	144	29,49	0,78

Tabelle 3b.

1 Bi_2S_3 + 8,0 MnS. Einwage: 0,3804 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	14,64	76	74,52	15,22
2	7,51	72	74,39	13,31
3	5,92	114	75,23	11,76
4	10,17	94	74,58	8,93
5	22,22	97	71,09	2,47
6	7,51	95	45,82	0,95

Tabelle 3c.

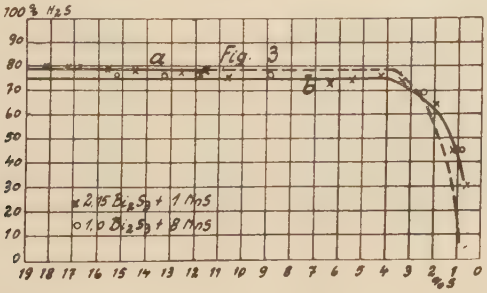
2,026 Bi_2S_3 + 1 MnS. Einwage: 0,8297 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	8,68	75	77,74	17,75
2	6,11	96	77,37	17,06
3	8,38	88	77,2	16,11
4	3,72	94	77,67	15,67
5	7,91	74	78,21	14,73
6	5,58	94	78,71	14,06
7	7,8	114	77,82	13,1
8	6,7	94	75,11	12,28
9	6,37	122	74,69	11,5
10	11,45	124	73,86	10,07
11	14,37	92	73,35	7,84
12	13,2	69	73,47	6,07
13	15,61	98	73,05	3,87
14	9,65	65	68,86	2,56
15	10,65	90	49,84	1,48
16	11,8	72	23,96	0,88

Tabelle 3d.

1 Bi_2S_3 + 15,89 MnS. Einwage: 0,8932 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	15,77	90	77,13	17,11
2	19,1	74	76,85	15,06
3	18,62	66	76,57	13,01
4	21,97	78	76,02	10,45
5	14,66	72	76,41	8,66
6	24,24	91	75,89	5,54
7	26,55	96	71,29	2,11
8	9,21	146	57,83	1,33



Aus der Figur, Kurve a, ist ersichtlich, daß die Gleichgewichtslage zunächst bei 77,5% H_2S liegt. Bei 11,6% Schwefel im Bodenkörper (bezogen auf Wismut) tritt eine sprunghafte Erniedrigung der Schwefeltension ein, die Horizontale verläuft danach weiter bei 74% H_2S und beginnt bei 3% Schwefel im Bodenkörper abzufallen. Eine Berechnung des Mengenverhältnisses, in dem Bi_2S_3 und MnS nebeneinander vorliegen, wenn noch 11,6% Schwefel im Bodenkörper enthalten sind, ergab das Mengenverhältnis Bi_2S_3 : MnS = 5 : 4. Bei der Berechnung wurde berücksichtigt, daß das entstandene flüssige Wismut 3% Schwefel als Wismutsulfid gelöst enthält. Aus dem Abbaudiagramm geht also hervor, daß Bi_2S_3 und MnS miteinander eine Verbindung bilden von der Zusammensetzung $5\,Bi_2S_3 . 4\,MnS$, in der der Schwefel etwas fester gebunden ist als im reinen Bi_2S_3. Enthält die reine eingebaute Mischung, wie bei diesem Versuch, mehr Wismutsulfid als der Verbindung $5\,Bi_2S_3 . 4\,MnS$ entspricht, dann wird zunächst das überschüssige Bi_2S_3 bei einer Gleichgewichtslage von 77,5% H_2S abgebaut, bis das Mengenverhältnis 5 : 4 erreicht ist. Darauf erfolgt, entsprechend der geringeren Schwefeltension der Verbindung $5\,Bi_2S_3 . 4\,MnS$, das Absinken der Horizontalen auf die niedrigere Gleichgewichtslage von 74% H_2S. Wird nun eine Mischung abgebaut, die einen Überschuß von MnS enthält, dann muß alles vorhandene Bi_2S_3 von vornherein mit dem MnS reagieren unter Bildung der Verbindung $5\,Bi_2S_3 . 4\,MnS$, deren Gleichgewicht dann von Anfang an bei 74% Schwefel liegen muß. Aus Figur 3, Kurve b, ist ersichtlich, daß das Abbaudiagramm der Mischung $1\,Bi_2S_3 - 8\,MnS$ dieser Erwartung entspricht. Zur Nachprüfung dieser Ergebnisse wurden die Versuche wiederholt. Diese Messungen, die dasselbe Ergebnis hatten, sind in Tabelle 3c und 3d enthalten.

PbS und Bi_2S_3.

Die Mischungsverhältnisse in den einzelnen Versuchen waren hier: $3{,}09\,Bi_2S_3 + 1\,PbS$, $1{,}99\,Bi_2S_3 + 1\,PbS$, $2{,}02\,Bi_2S_3 + 1\,PbS$, $1\,Bi_2S_3 + 10{,}37\,PbS$ und $1\,Bi_2S_3 + 15\,PbS$. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 4a, 4b, 4c, 4d und 4e wiedergegeben. Figur 4 enthält die graphische Darstellung der Tabellen 4b und 4e. Die anderen Tabellen ergeben dasselbe graphische Bild.

Tabelle 4a.

3,09 Bi_2S_3 + 1 PbS. Einwage: 1,1774 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	23,26	96	80,00	16,83
2	31,54	69	80,11	14,13
3	18,09	68	79,88	12,54
4	22,28	70	79,57	10,45
5	11,53	94	78,84	9,34
6	13,9	89	76,44	8,02
7	9,03	96	76,55	7,13
8	5,64	89	76,21	6,54
9	6,72	96	75,8	5,91
10	6,73	120	75,84	5,22
11	10,64	67	70,27	4,24
12	5,6	99	69,49	3,68
13	6,76	91	68,08	3,03
14	8,17	71	67,85	2,25
15	10,73	69	58,24	1,35

Tabelle 4b.

1,99 Bi_2S_3 + 1 PbS. Einwage: 0,9846 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	12,22	93	78,69	17,44
2	10,62	69	77,1	16,55
3	5,44	116	77,67	16,01
4	5,23	96	77,01	15,21
5	5,12	115	78,56	14,99
6	5,71	92	78,64	14,41
7	6,97	92	77,4	13,71
8	6,7	118	76,99	13,01
9	8,46	102	74,24	12,18
10	10,53	63	74,08	11,07
11	12,01	70	73,69	9,78
12	8,29	120	73,68	8,88
13	8,9	90	73,93	7,91
14	10,6	68	72,86	6,71
15	7,6	73	67,73	5,93
16	7,63	70	67,19	5,1
17	6,37	67	67,52	4,43
18	5,7	68	64,65	3,81
19	8,43	47	64,71	2,9
20	6,62	94	57,63	2,25
21	7,16	123	44,72	1,7
22	16,72	65	23,1	1,03

Tabelle 4c.

2,016 Bi_2S_3 + 1 PbS. Einwage: 0,9840 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungs-dauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	13,12	121	78,7	17,37
2	10,85	112	78,4	16,41
3	13,33	91	77,73	15,09
4	8,86	68	78,2	14,21
5	11,08	97	78,00	13,05
6	11,42	64	74,85	11,89
7	8,00	89	74,68	11,04
8	8,81	70	74,69	10,09
9	10,43	71	74,72	8,96
10	7,05	68	75,14	8,17
11	8,24	68	75,06	7,23
12	7,96	120	71,49	6,36
13	7,13	67	68,94	5,58
14	5,22	69	67,92	5,00
15	12,03	68	64,98	3,7
16	5,55	73	65,51	3,15
17	5,11	67	63,44	2,58
18	16,52	77	53,72	1,99
19	10,41	63	35,72	1,33

Tabelle 4d.

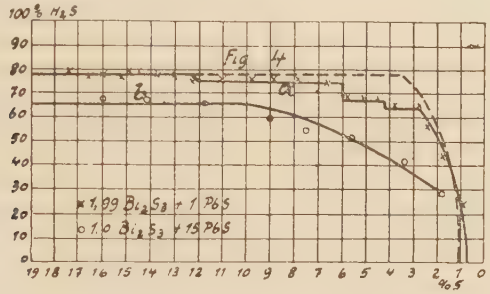
1 Bi_2S_3 + 10,37 PbS. Einwage: 1,212 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungs-dauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	19,93	96	68,7	17,27
2	29,66	68	67,93	15,32
3	16,87	70	67,98	14,11
4	24,51	71	67,73	12,31
5	24,3	96	67,54	10,43
6	30,85	94	65,08	8,04
7	18,67	98	62,11	6,58
8	11,32	89	59,35	5,72
9	16,79	97	54,98	4,53
10	12,5	289	51,21	3,66
11	16,21	114	45,79	2,64
12	13,27	96	41,44	1,91

Tabelle 4e.

1 Bi_2S_3 + 15 PbS. Einwage: 0,3922 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	13,38	75	66,00	16,0
2	8,67	94	65,66	14,18
3	10,34	88	65,85	11,85
4	13,38	91	59,34	8,99
5	7,01	96	55,83	7,5
6	9,8	94	51,05	5,56
7	12,78	112	41,26	3,4
8	12,5	92	29,3	1,87



Bei der Betrachtung der Kurve a in Figur 4 sieht man, daß hier vier Gleichgewichtslagen vorhanden sind. Die erste Horizontale entspricht wieder, wie bei der Bi_2S_3 . MnS-Mischung, dem Abbau überschüssigen Bi_2S_3. Dann folgt die zweite Stufe, deren Beginn, bei 12,3 % Schwefel im Bodenkörper, der Zusammensetzung 1 Bi_2S_3 . 1 PbS entspricht. Die zweite Horizontale erreicht ihr Ende unter Absinken auf die dritte Stufe, sobald das Verhältnis Bi_2S_3 : PbS = 1 : 3 geworden ist. Dieser Verbindung 1 Bi_2S_3 . 3 PbS wird längs der dritten Horizontalen Schwefel entzogen, bis, bei 4,2 % Schwefel im Bodenkörper, Bi_2S_3 und PbS im Verhältnis 1 : 6 nebeneinander vorliegen. Hier tritt eine neue Erniedrigung der Schwefeltension ein, und die Kurve verläuft weiter auf der vierten Horizontalen, um bei 2,7 % Schwefel im Bodenkörper abzufallen. Bei der Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse 1:1, 1:3, 1:6 von Bi_2S_3 und PbS an den drei Knickpunkten wurde berücksichtigt, daß das flüssige Wismut Schwefel löst. Aus dem Verlauf

der Kurve a geht also hervor, daß nach jedem Kurvensprung eine wismutsulfidärmere Verbindung mit entsprechend niedrigerer Schwefeltension abgebaut wird. Beim Vergleich dieser längs der drei Horizontalen gefaßten Verbindungen 1 Bi_2S_3 . 1 PbS, 1 Bi_2S_3 . 3 PbS und 1 Bi_2S_3 . 6 PbS mit den in der Natur vorkommenden Bleithiobismutiten zeigte sich, daß Mineralien von derselben stöchiometrischen Zusammensetzung existieren als Galenobismutit (1 Bi_2S_3 . 1 PbS), Lillianit (1 Bi_2S_3 . 3 PbS) und Beegerit (1 Bi_2S_3 . 6 PbS). Die außerdem bekannten Minerale Chiviatit (3 Bi_2S_3 . 2 PbS), Rezbanyit (5 Bi_2S_3 . 4 PbS) und Cosalit (1 Bi_2S_3 . 2 PbS) konnten durch diese Messungen nicht gefaßt werden, wahrscheinlich sind sie unter den angewendeten Temperaturbedingungen nicht beständig. Kurve b in Figur 4 zeigt das Abbaudiagramm des Bi_2S_3 in einem Gemisch mit einem Überschuß von PbS. Hier bildet sich von vornherein die wismutsulfidärmste Verbindung, die Gleichgewichtslagen von Kurve b und von der vierten Stufe in Kurve a müssen also miteinander übereinstimmen. Das graphische Bild zeigt, daß dies der Fall ist.

Bei 10,3% Schwefel im Bodenkörper beginnt die Kurve b jedoch schon abzufallen. Dieser frühe Abfall kann nicht allein auf die Löslichkeit von Bi_2S_3 in Wismut zurückzuführen sein. In diesem Fall müßte die Kurve erst bei 2,4% Schwefel im Bodenkörper abfallen, da das flüssige Wismut unter einer Gasatmosphäre von 65% H_2S 2,4% Schwefel löst. Aus dem frühen Absinken der Kurve kann man schließen, daß auch PbS Bi_2S_3 löst. Die Berechnung ergab, daß nach Kurve b die Löslichkeit von Bi_2S_3 in PbS ungefähr 7% beträgt. Dieselbe Berechnung wurde auch bei der Kurve a durchgeführt, denn auch diese dürfte, wenn nur eine Löslichkeit von Bi_2S_3 in Bi vorhanden wäre, erst bei 2,4% Schwefel im Bodenkörper abfallen, sie fällt jedoch schon bei 2,7% Schwefel ab. Die Berechnung ergibt hier eine Löslichkeit von 6,9% Bi_2S_3 in PbS. Die beiden Werte für die Löslichkeit von Bi_2S_3 in PbS stimmen also gut miteinander überein. Die Nachprüfung der in Figur 4 graphisch dargestellten Versuche ergibt die gleiche Löslichkeit von Bi_2S_3 in PbS (Tabellen 4a, 4c und 4d).

Es wäre möglich, daß in den Mischungen des Bi_2S_3 mit PbS auch etwas PbS reduziert wird. Wismut nnd Blei sind nämlich über 400° in allen Verhältnissen ineinander löslich. Infolge dieser

großen Neigung zur Legierungsbildung könnte die Reduzierbarkeit des PbS in Berührung mit dem beim Abbau entstehenden metallischen Wismut erhöht werden. Diese Frage soll durch besondere Untersuchungen geklärt werden.

$Cu_2S + Bi_2S_3$.

Die Mischungen hatten folgende Zusammensetzungen:
2,98 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S; 2,98 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S; 4,09 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S; 1,18 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S; 1,18 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S; 1 Bi_2S_3 + 17,53 Cu_2S; 1 Bi_2S_3 + 16,67 Cu_2S.

Das an diesen Mischungen gewonnene Beobachtungsmaterial findet sich in den Tabellen 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g. Die Werte aus den Tabellen 5b, 5c, 5e, 5g sind in den Figuren 5, 6, 7 graphisch dargestellt.

Tabelle 5a.

2,98 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S. Einwage: 0,7885 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	11,99	96	75,35	17,24
2	9,43	95	74,86	16,25
3	4,7	91	74,76	15,71
4	12,03	95	76,25	14,33
5	4,24	117	74,85	13,73
6	9,26	92	75,25	12,55
7	8,73	92	73,34	11,44
8	7,02	118	74,87	10,5
9	6,53	77	74,38	9,62
10	6,61	63	73,9	8,74
11	7,37	71	73,64	7,7
12	14,05	121	67,28	5,89
13	9,19	90	67,17	4,65
14	11,36	69	60,4	3,25
15	8,17	74	51,29	2,35
16	10,49	70	39,79	1,46
17	6,55	67	27,37	1,05
18	5,51	69	17,03	0,84

Tabelle 5b.

2,98 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S. Einwage: 0,9889 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	24,58	98	74,71	16,48
2	6,5	114	75,08	15,88
3	10,16	95	76,41	14,89
4	9,71	120	74,8	14,05
5	7,73	94	76,18	13,16
6	10,12	94	73,76	12,16
7	7,82	118	73,69	11,35
8	10,89	76	73,68	10,23
9	8,03	64	74,3	9,34
10	11	71	73,38	8,15
11	9,31	120	72,52	7,13
12	4,0	91	70,98	6,69
13	7,49	69	68,25	5,89
14	5,64	74	67,0	5,29
15	7,18	70	66,87	4,53
16	10,18	68	60,61	3,48
17	9,43	69	55,47	2,62
18	5,67	48	51,2	2,15
19	4,57	95	43,47	1,8
20	3,04	74	39,35	1,58
21	3,88	123	34,49	1,35
22	7,02	64	27	1,03

Tabelle 5c.

4,09 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S. Einwage: 0,8856 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	12,04	123	77,5	17,37
2	6,75	125	77,73	16,74
3	10,8	93	77,22	15,57
4	10	72	76,29	14,47
5	10,8	98	75,04	13,31
6	8,17	65	75,15	12,38
7	9,86	90	74,99	11,22
8	10,03	73	74,01	10,05
9	9,69	70	73,66	8,87
10	7,3	69	73,61	8,0
11	10,21	69	73,65	6,71
12	7,02	120	71,04	5,84
13	8,63	68	66,79	4,84
14	6,69	70	67,14	4,01
15	14,09	93	55,83	2,54
16	6,53	75	46,66	1,89
17	3,58	69	41,61	1,58
18	2,48	77	37,83	1,42
19	8,71	64	23,32	1,03

Tabelle 5d.

1,18 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S. Einwage: 0,5432 g B_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	9,42	117	73,17	17,1
2	6,52	95	72,7	16,12
3	4,73	73	72,96	15,34
4	6.56	64	73,12	14.33
5	8,07	93	72,24	12,78
6	5,00	69	71,43	11,94
7	6,39	74	69,07	10,81
8	5,31	69	67,49	9,86
9	5,01	68	69,41	8,97
10	6,43	92	67,26	7,76
11	16,85	67	59,49	4,92
12	8,0	139	56,56	3,58
13	6,46	72	48,3	2,64
14	4,27	67	42,38	2,11
15	4,76	72	38,73	1,5
16	3,63	92	32,02	1,13
17	6,82	67	19,17	0,74

Tabelle 5e.

1,18 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S. Einwage: 0,6233 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	4,05	141	74,74	18,14
2	3,66	72	73,03	17,63
3	5,49	74	73,3	16,85
4	4,93	69	73.28	16,14
5	6,54	70	72,77	15,18
6	6,76	71	72,83	14,18
7	6,83	75	72,34	13,13
8	7,79	70	70,4	11,97
9	4,74	69	68,79	11,24
10	4,17	95	67,4	10,61
11	5,77	70	66,87	9,72
12	12,89	141	66,45	7,7
13	9,14	72	63,76	6,3
14	10,54	68	56,65	4,77
15	5,29	75	52,14	4,09
16	6,2	70	46,45	3,33
17	3,75	69	42,16	2,93
18	3,13	72	39,71	2,58
19	4,70	72	36,23	2,13
20	11,74	97	19,91	1,48

Tabelle 5f.

1 Bi_2S_3 + 17,53 Cu_2S. Einwage: 0,3484 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

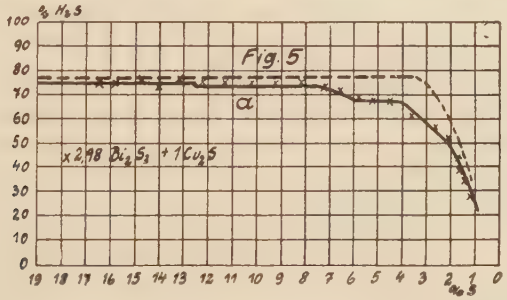
Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	14,32	191	42,4	16,63
2	11,9	90	42,35	14,82
3	14,23	94	39,55	12,72
4	10,3	213	39,27	11,12
5	10,56	289	38,59	9,47
6	6,63	64	39,21	8,39
7	8,85	194	37,29	6,85
8	10,41	91	31,62	5,5
9	12,04	69	25,82	4,09
10	14,17	75	19,1	2,82
11	12,6	68	13,69	1,99

Tabelle 5g.

1 Bi_2S_3 + 16,67 Cu_2S. Einwage: 0,3094 g Bi_2S_3. Temperatur: 510°.

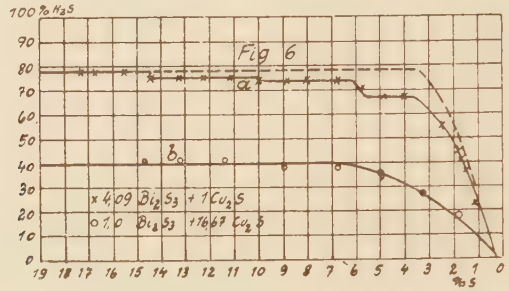
Nr.	Aufgegeb. Gas cm^3	Einwirkungsdauer Stunden	H_2S im Gleichgewicht Vol. %	S im Bodenkörper %
1	24,7	72	40,87	14,73
2	9,13	72	41,08	13,15
3	9,66	112	40,61	11,43
4	13,35	92	39,37	9,03
5	11,35	100	39,2	6,89
6	10,32	92	36,08	5,09
7	12,55	112	26,32	3,29
8	13,97	92	18,76	1,89

Bei dem ersten Kupferversuch wurde ein Bodenkörper eingebaut, in dem auf 1 Teil Cu_2S 2,98 Teile Bi_2S_3 kamen. Da nach der Literatur das Mineral 4 Bi_2S_3 . 3 Cu_2S (Kupferbismutit) das wismutsulfidreichste Kupferbismutit ist, das man kennt, glaubte ich in dem Gemisch 2,98 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S einen reichlichen Überschuß von Bi_2S_3 zu haben. Daß dies nicht der Fall war, ist aus der Kurve a in Figur 5 ersichtlich. Das erste Gleichgewicht des Gemisches bei



74% H_2S entspricht nicht dem des reinen Bi_2S_3, alles vorhandene Bi_2S_3 ist also von Anfang an gebunden in Form einer Verbindung von niedrigerer Schwefeltension. Um ein vollständiges Abbaubild des Bi_2S_3 . Cu_2S-Gemisches zu erhalten, wurde daher das Gemisch 4 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S eingebaut. Figur 6, Kurve a, zeigt das Abbaudiagramm dieser Mischung. Man sieht, daß die Kurve a sich in vier Horizontale gliedert. Hier liegt das erste Gleichgewicht bei 77,5% H_2S, was der Gleichgewichtslage des reinen Bi_2S_3 entspricht. Bei 14,5% Schwefel im Bodenkörper sinkt die Kurve auf eine Gleichgewichtslage von 74% H_2S in der Gasatmosphäre. Diese

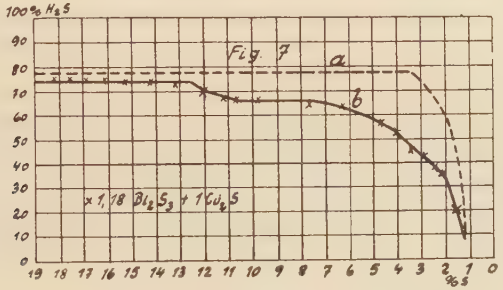
Stufe von 74% H_2S entspricht der ersten Horizontalen der Mischung 2,98 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S. Beide Kurven verlaufen dann gleichartig weiter. Nach der Berechnung, bei der berücksichtigt wurde, daß flüssiges Wismut etwas Bi_2S_3 löst, liegen an den Knickpunkten von einer Horizontalen zur anderen Bi_2S_3 und Cu_2S im



Verhältnis 3:1, 5:3, 2:3 nebeneinander vor. Nur die Verbindung 2 Bi_2S_3 . 3 Cu_2S entspricht einem in der Natur vorkommenden Kupferbismutit, sie hat dieselbe Zusammensetzung wie das Mineral Klaprothit (2 Bi_2S_3 . 3 Cu_2S).

Kurve b in Figur 6 zeigt das Abbaudiagramm des Bi_2S_3 in einem Gemisch mit einem Überschuß von Cu_2S. Das Gleichgewicht liegt hier bei etwa 41% H_2S, beginnt aber schon bei 7% Schwefel im Bodenkörper abzufallen. Dieser vorzeitige Abfall kann nur darauf zurückzuführen sein, daß Cu_2S ein starkes Lösungsvermögen für Bi_2S_3 besitzt. Würde sich Bi_2S_3 nur in flüssigem Wismut lösen, dann dürfte die Kurve erst bei 1,5% Schwefel im Bodenkörper abfallen. Nach der Gleichgewichtslage dieser Mischung war bei den Kurven a in Figur 5 und in Figur 6 noch das Vorhandensein einer fünften Horizontalen mit etwa 41% H_2S in der Gasatmosphäre zu erwarten. Dieser fünften Stufe müßte eine Verbindung von der Zusammensetzung 1 Bi_2S_3 . 5 Cu_2S entsprechen. Aus den Kurven a in Figur 5 und Figur 6 ist ersichtlich, daß dieses Gleichgewicht hier nicht in Erscheinung trat. In der Erwartung, daß die Stufe zu fassen sei, wenn man von Einsatzmengen mit weniger Bi_2S_3 ausging, wurden Mischungen untersucht, in denen Bi_2S_3 und Cu_2S ungefähr im Verhältnis 1:1 standen. Figur 7 zeigt das Abbaubild der Mischung 1,18 Bi_2S_3 + 1 Cu_2S (Tabelle 5e). Aus dem Abbaudiagramm ist deutlich zu sehen, daß die Kurve bei etwa 39% H_2S in der Gasatmosphäre einen Knick hat. Eine Andeutung von dem

Vorhandensein dieser fünften Stufe ist also da, wenn es auch nicht gelang, die ihr entsprechende Horizontale zu fassen. Eine Erklärung für das Ausbleiben der fünften Horizontalen ist durch das große Lösungsvermögen des Cu_2S für Bi_2S_3 gegeben.



Zusammenfassung.

Wismutsulfid wurde in wechselnden Mengenverhältnissen mit den Schwermetallsulfiden FeS, ZnS, MnS, PbS, Cu_2S gemischt und in diesen Mischungen bei 510° dem schrittweisen Abbau mit Wasserstoff unterzogen.

Es wurden dabei folgende Beobachtungen gemacht:
Ein Zusatz von FeS und ZnS bewirkt keine Änderung der Gleichgewichtslage des Bi_2S_3.

Bei Anwesenheit von MnS, PbS und Cu_2S treten Verschiebungen der Gleichgewichtslagen auf. Und zwar steigt die Wirkung von MnS über PbS zu Cu_2S an. Die verschiedenen sich einstellenden Gleichgewichte sind auf die Entstehung von Verbindungen des Bi_2S_3 mit den Schwermetallsulfiden zurückzuführen.

1) MnS.

MnS bildet mit Bi_2S_3 die Verbindung 5 Bi_2S_3 . 4 MnS.

2) PbS.

Es konnten drei Verbindungen des PbS mit Bi_2S_3 gefaßt werden. Diese sind: 1 Bi_2S_3 . 1 PbS, 1 Bi_2S_3 . 3 PbS, 1 Bi_2S_3 . 6 PbS. Sie entsprechen den Mineralien Galenobismutit (1 Bi_2S_3 . 1 PbS), Lillianit (1 Bi_2S_3 . 3 PbS), Beegerit (1 Bi_2S_3 . 6 PbS).

3) Cu_2S.

Bei den Versuchen an Mischungen mit Cu_2S wurden die drei Verbindungen 3 Bi_2S_3 . 1Cu_2S, 5 Bi_2S_3 . 3 Cu_2S, 2 Bi_2S_3 . 3 Cu_2S gefunden. Die Verbindung von der Zusammensetzung 2 Bi_2S_3 . 3 Cu_2S ist in der Natur bekannt als Klaprothit.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck fühle ich mich zu großem Dank verpflichtet für sein wohlwollendes Interesse und seine Ratschläge, die für den Fortgang meiner Arbeit von größtem Wert waren.

Auch seinem Assistenten Herrn Dr. Dingmann möchte ich an dieser Stelle für seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 19. Juli 1907 als Tochter des Oberingenieurs Ernst Hofmann in Maizières bei Metz geboren. Nach Besuch des zehnklassigen Lyzeums zu Duisburg-Meiderich trat ich in das Oberlyzeum zu Duisburg-Ruhrort ein, das ich 1927 mit dem Reifezeugnis verließ. Danach studierte ich Chemie an den Universitäten Bonn, München, Freiburg und Münster. In Münster bestand ich im Februar 1931 das erste und im Juli 1932 das zweite Verbandsexamen. Danach arbeitete ich unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Schenck an den experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Dissertation.

Literaturverzeichnis.

1. R. Schenck, H. Franz u. H. Willeke, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. **184** 1 (1929)
   R Schenck u. H. Roters „ „ „ **211** 65 (1932)
   R. Schenck, H. Franz, A. Laymann „ „ „ **206** 129 (1932)
2. R. Schenck u. H. Pardun „ „ „ **211** 209 (1933
3. F. Klockmann, Lehrb. d. Mineral. S. 392/93, 9. u. 10. Aufl. (1923)
4. Naumann-Zirkel, Elemente der Mineral. S. 455/56, 15. Aufl. (1907)
5. F. Klockmann, Lehrb. d. Mineral. S. 399, 9. u. 10. Aufl. (1923)
6. R. Schenck u. Th. Dingmann, Zt. f. anorg. u. allg. Chemie **166** 113 (1927)
7. R. Schenck u. Th. Dingmann, „ „ „ **209** 1 (1932)
8. Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen 1. Erg. Bd. S. 783
9. K. Jellinek u. J. Zakowski, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. **142** 1 (1925)
10. R. Strebinger u. W. Zins, „ „ „ **72** 417 (1912)
11. E. Posnjak, E. T. Allen u. H. E. Mervin, Zt. f. anorg. u. allg. Chem. **94** 95 (1916)
12. R. Schenck u. H. Pardun, „ „ „ **211** 209 (1933)